

封面：

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

激光溅射电离飞行时间质谱元素成像系统的研制和应用

黄荣夫

工作完成日期 2013 年 3 月

报告提交日期

厦门大学

年 月

题名页

激光溅射电离飞行时间质谱元素成像系统的研制和应用

Development and application of an elemental imaging system based on
laser ablation ionization time-of-flight mass spectrometry

博 士 后 姓 名 黄荣夫

流动站（一级学科）名称 海洋科学

专 业（二级学科）名称

研究工作起始时间 年 月

研究工作期满时间 年 月

厦 门 大 学

年 月

厦大博士后研究工作报告著作使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘要

内 容 摘 要

本工作发展了基于激光溅射电离飞行时间质谱的元素成像系统并将其用于固体矿石样品表面的元素分布的研究。对本工作的描述按时间顺序分为两章，第一章介绍了质谱元素成像系统的原理，背景，系统硬件部分和软件部分的设计，初步调试等，第二章介绍了将该成像系统用于矿石表面元素分布的研究，以及元素半定量方法的发展等。

第一章主要包括两个部分，第一部分简要介绍了激光溅射电离飞行时间质谱，因该质谱的主要研制开发工作是本人在博士生期间完成，所以只简要介绍了质谱原理及与本工作有关的部分；第二部分是基于激光溅射电离飞行时间质谱的元素成像系统的设计，构建，控制及数据处理软件编写，和系统初步调试。在初步的调试工作中，首先使用了一个自制的铜片样品（不锈钢沉头螺钉固定在铜片上），从成像的结果可以看到比较好的螺钉形状，并且得到铜片的主要元素成分是 Cu 和 Zn，螺钉的主要元素成分是 Fe 和 Mn。进一步地调试使用了一个自制的不锈钢标准样品（由 5 个不锈钢标准样品拼合而出），从成像的结果可以看出本系统对 C, Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W 等元素的不同含量具有灵敏响应，表明该系统具有元素定量分析的潜力。

第二章介绍了将激光溅射电离飞行时间质谱元素成像系统用于矿石表面的元素分布的研究，并发展了半定量分析的方法，该方法的主要依据是矿石中的金属和非金属元素主要以氧化物形态存在。首先我们分析了一个简单的铝矿石样品，样品表面是由均匀的蓝色和白色构成，我们将两种成分进行了分离，粉碎和消解后使用 ICP-MS 进行了含量测定，结果与飞行时间质谱的测定结果大致相同。然后我们分析了一个比较复杂的铜矿石样品，数据结果表明本工作发展的元素成像系统可以提供可靠的元素成像和灵敏的元素定量分布信息。

关键词： 激光溅射，激光电离，质谱成像，元素分析，固体分析

英文摘要

Abstract

This work developed a surface elemental imaging system based on laser ablation ionization time-of-flight mass spectrometry (LAI-TOFMS). This work comprised of two sections along with the temporal order. The section one introduced the theory and background of the LAI-TOFMS, the hardware and software design and the tuning process of the elemental imaging system. The section two discussed the application of the elemental imaging system to the surface analysis of ore samples.

The section one firstly introduced the related theory and background of LAI-TOFMS due to the main work on LAI-TOFMS was accomplished during my PhD study. Then we introduced the design and construction of the hardware of the elemental imaging system based on the LAI-TOFMS, and the computer programs related to the system control and data processing. The initial tuning used a self-made copper wafer sample and the results revealed the accurate shape of the iron bolt on the wafer and the elemental compositions of the copper wafer and iron bolt. The further tuning process used a self-made steel standard that is a combination of five NIST steel standards with different concentrations of C, Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W, which showed quantitative response in LAI-TOFMS.

In section two, the elemental imaging method using a laser ablation ionization time-of-flight mass spectrometer system was applied for the simultaneous detection of all metal and nonmetal elements on ore samples. This system is capable of simultaneous detection of metal and nonmetal elements, with a spatial resolution of 50 μm , the lowest detection limits of 3×10^{-7} g/g (Li), and a dynamic range of seven orders of magnitude. Moreover, this technique does not require standards for quantitative analysis and can be a powerful and versatile tool for elemental imaging.

Keywords:

Laser ablation, laser ionization, mass spectrometry imaging, elemental analysis, solid analysis

目 录

第一章 激光溅射电离飞行时间质谱元素成像系统的构建	1
1.1 激光溅射电离飞行时间质谱成像系统的研制	1
1.1.1 激光溅射电离离子源	2
1.1.2 静电离子聚焦透镜对于离子通过效率的影响	9
1.1.3 飞行时间质量分析器	10
1.1.4 真空系统和电学系统	12
1.2 质谱元素成像系统的构建	13
1.2.1 系统硬件设计	13
1.2.2 控制及数据处理软件的编程	15
1.2.3 系统初步调试	21
参考文献	33
第二章 质谱成像系统用于矿石表面的元素成像	37
Abstract	37
Introduction	37
Experimental	38
Results and discussion	40
Conclusion	46
Reference	46
博士后期间发表论文	53
致 谢	54

第一章 激光溅射电离飞行时间质谱元素成像系统的构建

本章主要包括两个部分，第一部分简要介绍了激光溅射电离飞行时间质谱原理及与本职工作有关的部分；第二部分是基于激光溅射电离飞行时间质谱的元素成像系统的设计，构建，控制及数据处理软件编写，和系统初步调试结果及讨论。

1.1 激光溅射电离飞行时间质谱成像系统的研制

一台完整的激光溅射飞行时间质谱（Laser ablation ionization time-of-flight mass spectrometry, LAI-TOFMS）主要由下面几个部分构成：

- ◆ 离子源—通过激光与物质的相互作用使样品离子化，并引入离子传输系统；
- ◆ 离子传输系统—在传输离子的同时通过离子光学系统对离子流进行调制，以改变离子能量与离子束截面形状，获得质量分析器所需要的离子流信号；
- ◆ 飞行时间质量分析器—对调制过的离子流进行分析，获得飞行时间信号，然后通过信号处理采集与谱图数据处理系统—获得样品的定性和定量信息；
- ◆ 真空系统和电学系统；

由激光器输出的激光，经过聚焦后到达固体样品表面，样品的表面在瞬间被加热、熔化并汽化成原子态；样品原子化后，原子的最外层电子将吸收与原子电离能相对应的能量（通过碰撞或者吸收激光光子能量），逃逸出原子核的束缚，发生了离子化，整个过程在极短的时间内完成^[1]。由于激光诱导产生的离子流具有很大的能量分散和大量的多价离子^[2, 3]，所以离子流必须经过能量冷却聚焦和去除高价离子干扰后，才能进入飞行时间质量分析器，获得准确的飞行时间质谱图。这样就完成了对样品的定性分析，同时由谱图中质谱峰的强度可以对元素进行定量分析。激光的各种参数如波长、能量、脉宽、激光轮廓以及样品的基体组成、密度表面粗糙度等等许多参数都对这个过程产生了或多或少的影响，但迄今为止，影响激光与物质的相互作用的因素还不是研究的十分透彻，仍有待于研究者的进一步研究。

1.1.1 激光溅射电离离子源

一束激光光束通过聚焦镜会聚到固体样品表面时，表面的样品在瞬间被加热，达到其熔点，开始熔化并继续吸收能量，进而达到沸点，开始气化；将样品原子化时，原子的最外层电子将吸收与原子电离能相对应的能量（通过碰撞或者吸收光子能量），逃逸出原子核的束缚，使原子缺少电子而带上正电荷。整个过程大约在 10^{-10} 秒内完成^[4]，见 Figure 1.1a。随着激光光束能量的增加，激光与物质相互作用的机理按照激光的功率密度分为四个阶段，每个阶段都有一个能量阈值，见 Figure 1.1b。

第一阶段：在这个阶段，物质在激光能量的作用下，表层原子的外层电子获得了足够的能量离开原子，脱离了物质表面或者向样品深层的原子和晶格扩散，在这个过程中发生了碰撞，使固体的晶格被破坏。这时候随着能量的增大，扩散的电子的能量和数量不断增加，物质随之发生了部分熔化甚至少量汽化的现象，在这个过程中没有等离子体产生。由于每种元素的熔点和沸点差异甚大，汽化的程度不同，汽化后气相中的元素组成和固体本身的元素组成也具有较大差异，这就是分馏效应（Fractionation effect）^[1, 5]。这个效应对于我们分析固体的元素组成是非常不利的，因此在何种实验条件下能够减弱这个效应，是分析学家们在激光元素分析研究中所要致力于解决的问题。

第二阶段：随着能量达到了溅射阈值（Ablation threshold - threshold 2 in Figure 1.2b），气相中部分原子发生了电离（Thermoionized and photoionized），同时随着气相层加厚，对于激光能量的吸收增多，通过逆韧致辐射（Inverse bremsstrahlung）将激光能量传给了电子，高能电子与气相层中原子的碰撞又产生了更多的离子（主要原因是Impact ionization），这些离子、电子与原子共同构成了等离子体（Plasma）。其中，等离子体对于激光能量的吸收现象（Plasma shielding）随着激光能量的增大而加大，也随着波长的增长而增大。这个阶段也是绝大部分激光应用于元素分析研究的区域，在这个阶段，选择合适的仪器参数，可以降低分馏效应对于分析的影响。

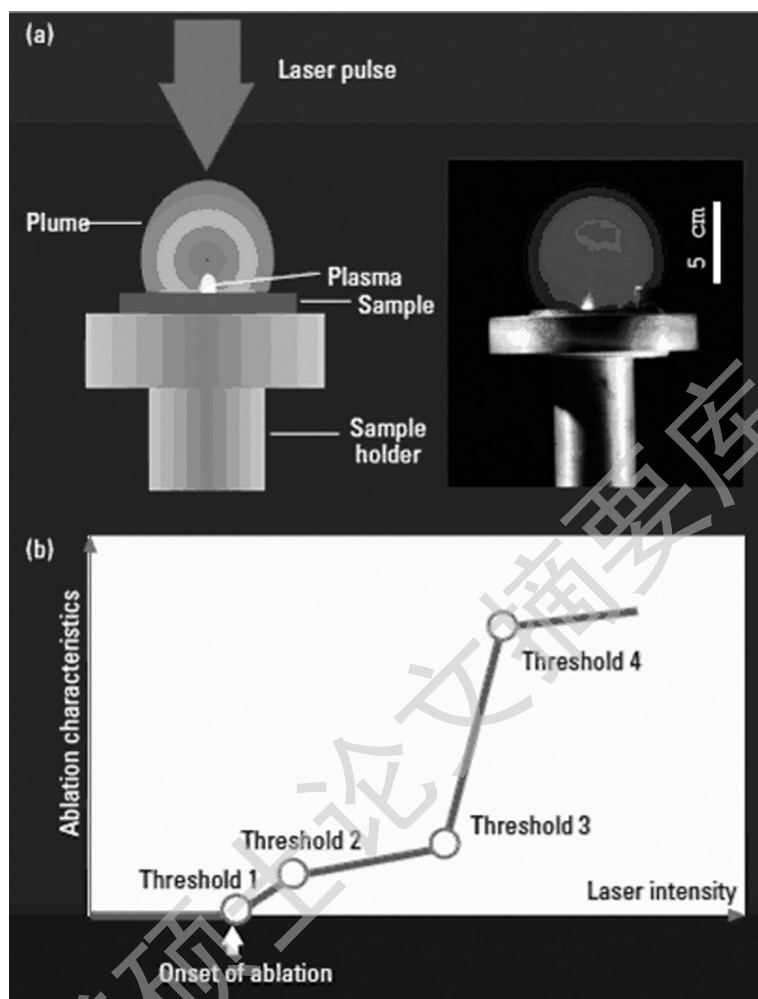


Figure 1.1 Laser ablation. (a) Photo shows an LA plasma at a copper sample surface. The glowing blue plume is due to recombination of copper ions expanding out of the sample. The sample was ablated using a 10 J/cm^2 , 30 ns UV excimer laser pulse in 0.1 torr atmosphere. (b) Hyperlinear dependence of single-pulse ablation characteristics on laser intensity.^[6]

样品的电离效率与激光光束和样品本身的性质有着密切的关系，Figure 1.2为我们描述了不同元素的相对灵敏因子（Relative sensitivity coefficients, RSC）与激光功率密度和元素电离能（Ionization potential, IP）的关系^[7, 8]。从图上我们可以看出，当激光功率密度位于 $10^9 \sim 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 时，各个元素的相对灵敏因子都非常接近，接近于1^[8-10]；当激光功率密度低于 10^9 W/cm^2 时，第一电离能低的元素进一步的研究表明也能够电离而第一电离能高的元素难以电离，从而造成第一电离能低

的元素相对灵敏因子高于第一电离能高的元素；当激光功率密度高于 10^{10} W/cm^2 时，第一电离能低的元素过度电离，产生二价或多价离子，使得其相对灵敏因子低于电离能高的元素。实际上，近年来进一步的研究结果表明，这个能量区域对于不同的物质有所差异， $10^9 \sim 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 都有可能在范围内，主要是由于物质的熔沸点、升华焓、电离能、电负性等性质的不同造成^[11-13]。

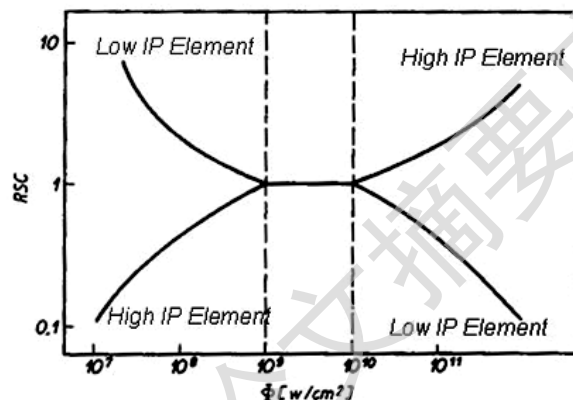


Figure 1.2 Relative sensitivity coefficients (RSC) of chemical elements in dependence on laser power density Φ .

激光的波长和脉宽是另外两个影响样品不同元素的分馏效应的因素，很多实验结果表明，激光波长越短，样品中各个元素的分馏效应越小，其原因是波长越短，激光的光子能量越大，所以元素电离的程度越大（Photoionization），分馏效应越小^[14-20]；激光脉宽越短，分馏效应越小，许多用飞秒和纳秒激光器的实验证明了这一点。科学家们证实纳秒激光器的脉宽相对较宽，激光功率密度很难提高，与样品作用过程中存在熔化-汽化的过程，有一部分物质没有完全汽化，造成了分馏效应^[5, 21-23]。其实，影响元素的电离效率还与样品的基体有关系，同样的元素在不同基体中的分馏效应也不同，这可能与基体对光的吸收情况不同。目前，科学界对激光与样品的作用过程及影响样品电离效率的因素仍在作进一步的研究。

在传统激光电离质谱法（LIMS）系统中，固体样品通常处于高真空的环境中，当激光强度增至 $10^7 \sim 10^8 \text{ W/cm}^2$ 时，可以得到元素的信息。由于等离子体的温度低，

不同元素的灵敏度就有很大的差别，电离能低的元素（Na、K 等）将在谱图有很高的强度，而电离能高的元素的强度则将大大降低。当激光辐射强度增至 10^{10} W/cm^2 时，辐射时间在 10^{-10} s 之内^[4]，温度可以远远超过样品的汽化所需要的温度。由于样品局部温度在短时间内快速上升，使得受辐射点的汽化呈爆炸式，因此，汽化时元素的选择性差异是可以忽略不计的。等离子体中心区域的温度可以达到 $20000 \sim 50000 \text{ K}$ ^[4, 24, 25]，而且电离化效率接近于 1 ^[10]，与此同时，产生了大量的双电荷和三电荷的离子，这些双电荷和三电荷离子将在谱图上产生干扰。当激光强度大于 10^{10} W/cm^2 时，多电荷离子的数量将继续增加，相比之下，单电荷离子的数量将减少，这对分析测量是极其不利的。

从 Figure 1.2 可知，当激光辐射强度为 $10^9 \sim 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 时，是最利于进行固体元素的分析的。但是在此激光功率强度范围内，不仅会引起离子的多电荷干扰，而且产生的离子能源分散高达 $300 \sim 500 \text{ eV}$ ^[26]，一般的质谱不能承受如此大的能源分散，所以在激光电离应用于质谱之前必须解决以上两个问题。

第三阶段：随着激光能量继续增大，物质表面的温度不断升高，远高于物质的熔沸点，物质处于亚稳态（气态与液态的混合相），发生了均相成核（Homogeneous nucleation）现象，从宏观上表现为液体里产生许多蒸汽气泡，气泡随着温度的升高不断增大。当温度达到了相爆阈值（Phase explosion threshold - threshold 3 in Figure 1.1b），物质的表面的温度升高到超过了临界温度，在这个瞬短的过程中气泡膨胀过大引发了爆炸，蒸汽夹杂着熔融的小液滴向四周溅射。与第二阶段比较，这个阶段溅射产生的物质的量明显增加，但是由于不完全的汽化，这个阶段的分馏效应更加显著^[27-30]，到目前为止，虽然科学家们对这个阶段的溅射机理有所研究^[27-29, 31-33]，但是应用于元素分析领域还未见报道。

第四阶段：这个阶段研究的主要不是物质等离子体，而是电子等离子体。在第一阶段的描述中已经介绍过，激光与物质的相互作用是以电子的发射为开端的（在物质的等离子羽（Plume）形成之前），但是由于激光能量较低，电子密度也较低，不够形成等离子体。随着能量的增大，电子的密度不断增大可达到 $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ^[34]，这时如果在物质周围填充气体，电子扩散后就会通过与气体分子的碰撞形成等离子

体，称为电子等离子体（Electronic plasma）。电子的发射持续的时间是 ps 量级的，电子等离子体同样也会吸收激光能量，从时间上看，电子等离子体吸收的是激光脉冲的前部，而物质等离子体吸收的是激光的后部，产生了电子等离子体后到达物质表面的激光能量大约被削弱了 50% [6]。在研究这个阶段的分馏效应的实验结果表明，电子等离子体的形成被认为对于减弱分馏效应是有益的[6]。

由于不同物质的熔沸点差异甚大，对于不同的物质，这四个阈值的具体数值有不小的差异，一般地，溅射阈值（Threshold 2）的范围大约在 $10^8 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ [35]，相爆阈值（Threshold 3）大约在 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [27, 29, 30]。本文主要讨论的激光物质相互作用的能量范围在这两个阈值之间。在本文的工作中，我们使用的是 Nd:YAD 固体激光器，该激光器的主要参数见 Table 1.1。激光通过激光聚焦镜头（High Power MicroSpot Focusing Objective, OFR division of Thorlabs Inc.）聚焦到目标物质表面上。在激光溅射离子源的设计中，我们采取了以下几个措施来获得理想的离子信号，下面将对这几个措施进行详细说明。

- ◆ 在离子源内充入一定气压的 He；
- ◆ 采用 45° 的采样角；
- ◆ 将样品放置在软件控制的微移动平台上，以获得稳定的离子流。

首先，在离子源的设计中，我们在离子源室内充入一定气压的 He，主要的目的有两个：一是通过分子碰撞对激光诱导产生的高能离子流进行一定程度的冷却，离子的能量在碰撞中损失了大部分，降低了离子的能量分散，以便于采样锥的离子采集；二是发生了频繁的三体复合碰撞（Three-body recombination），等离子体中的高价离子转化成了低价离子甚至原子态，从质谱分析的角度上看，高价离子的干扰得到了很好的去除。

三体复合碰撞可能的过程描述如下：

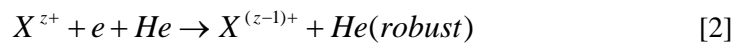
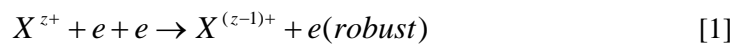


Table 1.1 Parameters of the Nd:YAG laser used in this study

Parameters	Laser model: NL303G	Parameters	Laser model: NL303G
Pulse duration, ns	4.4	Polarization	
Pulse energy, mJ		at 1064 nm	vertical
at 1064 nm	500	at 532 nm	horizontal
at 532 nm	210	at 355 nm	vertical
at 355 nm	135	at 266 nm	horizontal
at 266 nm	50	Optical pulse jitter (to sync pulse, st.dev.), ns	0.5
Pulse energy stability (st. dev.), %		Linewidth at 1064 nm, cm^{-1}	< 1
at 1064 nm	1	Beam profile	"hat top" in near and near Gaussian in far fields
at 532 nm	1.5	Beam diameter, mm	~ 6
at 355 nm	3	Beam divergence, mrad	< 0.5
at 266 nm	3.5	Pointing stability, μrad	± 50
Long term energy drift, %	1.6	Power consumption, KW	<2.5
Maximum repetition, Hz	10		

其中 z 表示离子 X 所带正电荷数, $z \geq 1$, 作为第三体的 e 和 He 起的作用是接受离子与电子复合后的多余的能量。在一般的等离子体中, 这两个过程都有可能发生, 但是根据模拟计算的结果, [1]过程的概率会更高一些^[36, 37]。同时, z 越大, 三体碰撞发生的概率越大, 即高价离子转化成低价离子的概率远大于低价离子转化成原子的概率。

Thomas muller 等研究了在等离子体膨胀时物质的量在不同的角度上的分布, 结果发现等离子体膨胀的轴向上集中了大部分的离子, 但是轴向上的离子一般具有非常大的动能, 一般为几百到几千 eV ^[38-40]。这就涉及到了一个采样方式的选择, 一种为 0° , 一种为 45° , 如下图 Figure 1.3 所示。初步的研究中, 这两种方式都采取过, 实验的结果表明采用方案 b 获取的离子虽然相对数量比较大, 但是能量较高, 能量分散也大, 须要在离子传输中采用四级杆, 四级杆能量冷却的效果虽然不错, 但四级杆本身也引入了质量歧视效应, 尤其对于轻质量数的离子 (< 40 amu) 检测是很不利的^[41-43]。最终比较的结果, 在本论文研究的 LAI-TOFMS 中的离子源采样系统, 我们倾向与采用方案 a。还有另一个原因就是采用方案 a, 整个仪器的结构包括激光器可以设置的比较紧凑, 节省了整个仪器所占的空间。

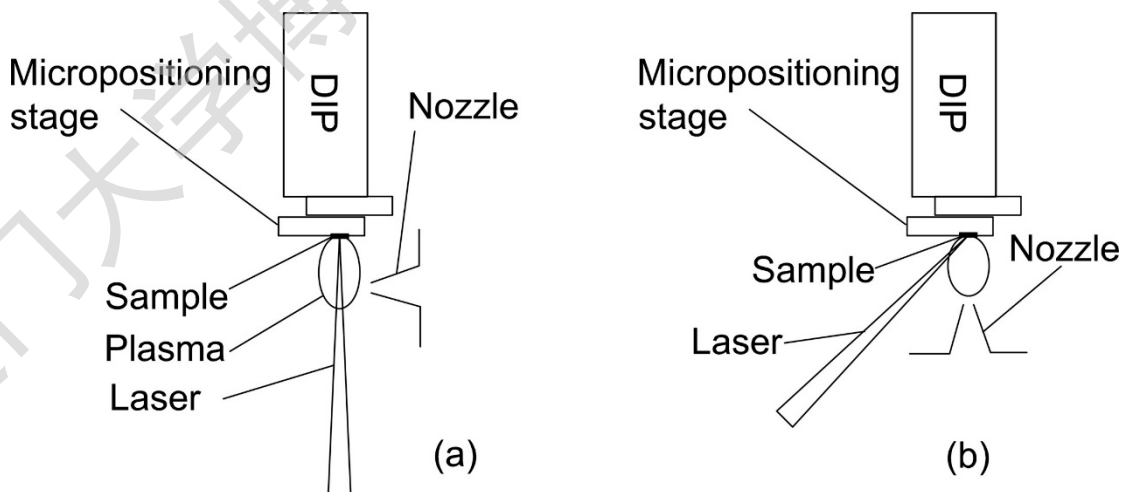


Figure 1.3 Optional sampling strategies used in LAI-TOFMS. (a) Orthogonal sampling; (b) Direct sampling. Micropositioning stage is used additionally in this system to keep the ion current stable by moving $100 \mu m$ at intervals of several seconds.

由于脉冲激光的属性，随着脉冲次数的增加，样品表面的激光洞（Laser crater）就越深，激光打在样品表面上的光斑变大，聚焦的效果变差，产生的离子流随之就变得不稳定。在之前的实验中，一般采用的方法是手动转到样品杆来获得较大的离子流，但是手动的方式重现性差，获得的离子信号可靠信差。因此在本论文研究的激光溅射离子源中，我们引入 XY 二维微移动平台（Micropositioning stage, PILine）来稳定离子流。样品放置在移动平台上，平台可以载着样品在 XY 二维方向上面移动，每隔 3 秒时间移动 100 μm ，以保证激光每次都打在新的表面上。

1.1.2 静电离子聚焦透镜对于离子通过效率的影响

当检测生物样品时，尤其需要对很多轻质量数的元素进行检测，如 N, S, Al, Na, Mg, P, Si 等，我们考虑不使用多级杆，而使用三个串联的筒状的静电离子聚焦透镜来作为离子光学传输系统。我们设计了一套不锈钢的离子聚焦透镜系统来验证可能的离子能量分散对于检测的影响，设计图见 Figure 1.4。虽然这套系统对于轻离子的歧视效应降低，却是以降低对离子能量的冷却能力作为代价。相对于多级杆系统，这套系统降低了质量歧视效应，但较大的离子能量却成了可能存在的问题。对于飞行时间质量分析器的分析表明，只有某个低能量范围的离子可以顺利地被检测器检测到。当离子的能量较大时，我们在质量分析器里加了一个推斥板（Steering plate），顾名思义，它的作用就是对高能离子起到一个刹车作用，使离子的能量降低到飞行时间质量分析器可以检测到的范围。

考虑到离子本身存在的能量分散，在这个传输系统中并没有得到很好的聚焦，因此，比较多级杆，这个系统检测的分辨率有所降低。但是，即便是分辨率降低了，该飞行时间质谱系统仍然具有 ~ 2200 的分辨率，对于一般的元素检测分析，已经完全足够了。离子静电透镜的具体设计参数和实验结果见第三章相应部分。

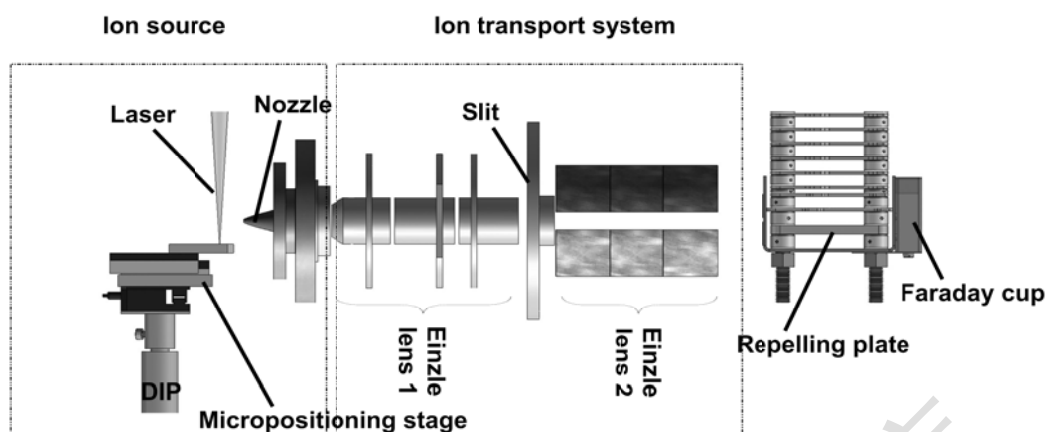


Figure 1.4 3D design of cylindrical Einzel lens as the ion transport system. Textures of Einzel lens 1 and Einzel lens 2 indicate the different materials: Einzel lens 1 was designed to be made of steel and Einzel lens 2 was made of aluminum.

1.1.3 飞行时间质量分析器

在物质的元素分析中，飞行时间质谱，具有微秒级的快速检测速度、高离子传输率、高灵敏度、足够高的质量检测精度和分辨率。同时由于脉冲激光产生的离子流也具有脉冲的属性，所以飞行时间质量分析器是分析激光溅射电离源最佳的选择。与其他质谱分析器一样，质量分辨本领、质量检测精度、测量灵敏度（或检出限）、测量的动态范围是仪器的最主要的性能指标。

一般地，质谱的质量分辨率（Resolution）定义为 $m/\Delta m$ 。根据飞行时间质量分析器的原理，它是一种时间分辨分析器，离子飞行时间 $T_{tof} \propto \sqrt{m/q}$ 。通常的计算方法是根据公式 15，得到的是在扣除 10% 的峰底后，在半峰高处的分辨率：

$$R_{FWHM} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{T_{tof}}{2\Delta T}$$

其中 Δm 和 ΔT 分别指以质量和时间作为横轴时的质谱峰的半峰宽（FWHM, full width at half maximum）。

在实际的设计中会有许多因素会影响 TOFMS 的质量分辨率 R ，主要有初始的空间分散、初始能量分散、回头时间、静电场的非均匀性、加工和装配精度等，在

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库